

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

Patentschrift  
DE 44 43 036 C 2

51 Int. Cl. 6:  
C 04 B 35/106  
F 16 J 1/00

P 9982 (A)

21 Aktenzeichen: P 44 43 036.1-45  
22 Anmeldetag: 2. 12. 94  
43 Offenlegungstag: 5. 6. 96  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 6. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Hunger, Walter, Dr.-Ing.e.h., 97074 Würzburg, DE  
74 Vertreter:  
Witte, Weller, Gahlert, Otten & Steil, 70178 Stuttgart

72 Erfinder:  
Borbeck, Klaus-Dieter, 38667 Bad Harzburg, DE;  
Schleinitz, Thilo, von, 97294 Unterpleichfeld, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 33 15 556 C1  
DE 32 06 432 C2  
DE 33 21 186 A1  
US 44 52 906  
US 44 30 440  
US 43 96 724

BEST AVAILABLE COPY

54 Verwendung einer Schutzschicht  
57 Verwendung einer Schutzschicht mit wenigstens einer  
ersten Lage, die zu 60 oder mehr Gew.-% aus  $Al_2O_3$ , zu  
wenigstens 3 Gew.-% aus  $ZrO_2$  sowie zu wenigstens  
5 Gew.-% aus  $TiO_2$  besteht, zum Beschichten von hydrau-  
lischen Zylindern.

DE 44 43 036 C 2

DE 44 43 036 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Schutzschicht.

Aus der DE 33 21 186 A1 ist eine Flamm-spritzkeramikpulverzusammensetzung bekannt. Sie besteht aus einer Keramikbeschichtung, die maximal 50% Aluminiumoxid enthält und bei der der Rest im wesentlichen aus stabilisiertem Zirkonoxid besteht. Zur Stabilisation wird ausschließlich CaO in einer Menge von 4 bis 8% des zusammengesetzten Zirkonium- und Calciumoxidgehaltes verwendet.

Aus der DE 33 15 556 C1 ist eine verschleißfeste Beschichtung von aufreibenden Verschleiß beanspruchten Maschinenteilen, insbesondere Laufflächen von Kolbenringen für Verbrennungskraftmaschinen, beschrieben. Die Beschichtung besteht aus 5 bis 10 radial übereinanderliegenden Lagen mit unterschiedlicher Struktur und/oder Zusammensetzung. Diese Lagen können in einer speziellen Form aus 35 bis 60%  $Al_2O_3$ , 20 bis 40%  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$ , 5 bis 15% Lanthanoxid und/oder Nioboxid mit 20%  $CaCO_3$  sowie zu 30% Bindemittel bestehen. Von Nachteil ist hierbei das aufwendige Auftragen von 5 bis 10 Lagen, um eine verschleißfeste Beschichtung zu erzielen. Zum anderen müssen teure Zusätze wie La und Nb beigemischt werden.

Aus der US 4 430 440 A ist ein Werkstoff für Magnetköpfe bekannt, wie sie zum Abtasten magnetischer Scheiben oder von Magnetbändern verwendet werden. Der Werkstoff besteht aus einer Pulvermischung, die ihrerseits zu 40 bis 80 Gew.-% aus  $Al_2O_3$  und zu 20 bis 60 Gew.-% aus  $TiO_2$  besteht und darüber hinaus Anteile von CaO, MgO,  $Y_2O_3$  und  $ZrO_2$  enthält.

Aus der US 4 396 724 ist eine keramische Zusammensetzung bekannt, wie sie für Schneidwerkzeuge verwendet wird. Die keramische Mischung umfaßt Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Wolframkarbid, gegebenenfalls mit Zusätzen von Titanitrid und Zirkoniumnitrid.

Aus der US 4 452 906 ist eine weitere derartige Mischung für Schneidwerkzeuge bekannt, die ebenfalls aus einem Pulvermaterial besteht, das außer Aluminiumoxid noch Hafniumoxid, Wolframkarbid und Titanitrid enthalten kann.

Die Beschichtung von Kolbenstangen und Arbeitszylindern ist aus der DE 32 06 432 A1 bekannt. Dort ist vorgesehen, Arbeitszylinder für pneumatische oder hydraulische Druckmedien, z. B. gegen Schweißspritzer, durch eine Beschichtung zu schützen, die einen höheren Schmelzpunkt als die Schweißspritzer aufweisen. In diesem Zusammenhang ist angegeben, den Schutzmantel aus Chromoxid oder Keramik zu bilden. Ein näherer Hinweis auf die Zusammensetzung der Keramikschicht ist dabei nicht gegeben. Bekannt ist ferner, daß Keramik sich spröde verhält.

Auf dem Gebiet der hydraulischen Zylinder, insbesondere der Kolbenstangen derartiger hydraulischer Zylinder, aber auch auf dem Gebiet der Armaturen, Ventile und Wellen, wie sie z. B. zum Einsatz in korrosiven Medien verwendet werden, besteht ein Bedürfnis nach verschleiß- und korrosionsfesten Beschichtungen. Ein solcher Einsatz besteht insbesondere bei der Verwendung von hydraulischen Zylindern im Stahl-Wasser-Bau. Dort werden vielfach hydraulische Anlagen zur Betätigung von Schleusen, Brücken und dergleichen benötigt.

Bei diesen Einsatzfällen ist nicht jede beliebige Keramik geeignet. Kolbenstangen haben z. T. erhebliche Längen von bis zu 12 m. Dabei kann es schon unter dem Eigengewicht zu Durchbiegungen kommen, so daß durchaus nicht jede Keramik als Schutzschicht oder Bestandteil einer Schutzschicht geeignet ist. Insbesondere bei Kolbenstangen stellt sich das Problem, daß diese einerseits gegen die entspre-

chenden Dichtungen verschleißfest sein müssen, andererseits der Verschleiß der Dichtung möglichst selbst minimiert wird, insbesondere auch dadurch, daß die Schutzschicht im Rahmen des tribologischen Gesamtsystems (Dichtung, Schmierung, Schutzschicht) optimiert ist. Derartige Probleme treten bei den weiter oben geschilderten Einsatzfällen von Kolbenringen, Magnettonköpfen und Schneidwerkzeugen nicht auf, da es sich dort jeweils um sehr kleine Bauelemente geringen Gewichts handelt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zum Beschichten von hydraulischen Zylindern eine verschleiß- und korrosionsfeste Schutzschicht zur Verfügung zu stellen, die den genannten Bedingungen genügt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer Schutzschicht mit wenigstens einer ersten Lage, die zu 60 oder mehr Gew.-% aus  $Al_2O_3$ , zu wenigstens 3 Gew.-% aus  $ZrO_2$  sowie zu wenigstens 5 Gew.-% aus  $TiO_2$  besteht, und zwar zum Beschichten besagter hydraulischer Zylinder.

Die Verwendung von Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) hat erhebliche Vorteile, insbesondere wird durch das Zirkonoxid eine höhere Härte erreicht, als sie z. B. bei Verwendung von nur Titanoxid gegeben wäre. Vergleicht man die Härten von Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Titanoxid jeweils für sich genommen, so weist Zirkonoxid einen mittleren Wert auf. Dadurch ergibt sich hinsichtlich der Eigenschaften im Vergleich zur Verwendung von Titanoxid eine größere Homogenität. Außerdem wird durch die Verwendung von Zirkonoxid die Thermoschockbeständigkeit, die für besondere Einsatzfälle der Schutzschicht von Bedeutung sein kann, erhöht. Durch die Zugabe von Zirkonoxid, insbesondere in steigenden Anteilen auf bis zu 35 Gew.-%, erhöht die Thermoschockbeständigkeit auf Temperaturschockwerte von 300 bis 400°C/min. Darüber hinaus hat die Zugabe von Zirkonoxid auch schon in geringen Mengen von wenigstens 3 Gew.-% die Eigenschaft, die Duktilität der Schicht zu erhöhen. Dies ist wohl zurückzuführen auf eine durch das Zirkonoxid bewirkte höhere Gitterstabilität.

Die höhere Duktilität führt auch zu einer Verringerung der Anfälligkeit gegen Mikrorisse bei längeren Kolbenstangen, die auf Biegung und auch dynamisch belastet sind.

Erfindungsgemäß sind in der Schutzschicht weiterhin wenigstens 5 Gew.-% Titanoxid enthalten, wobei speziell vorgesehen sein kann, daß der Anteil an Titanoxid nicht mehr als 9 Gew.-% beträgt. Hierdurch wird sichergestellt, daß die Gesamthärte der Schicht durch das weichere Titanoxid nicht verringert wird.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung ist speziell für die Anbringung der Schicht im Einsatz im Stahl-Wasser-Bau vorgesehen, den Anteil an Zirkonoxid (bevorzugt CaO-stabilisiert) auf bis zu 35 Gew.-% zu erhöhen. Für diesen Anwendungsfall sind derartige Schichten besonders geeignet, weil sie eine weiter gesteigerte Duktilität aufweisen. Hierdurch wird eine erhöhte Beständigkeit der Schicht gegen abrasive und korrosive Einflüsse, aber auch gegen starke dynamische Beanspruchung erreicht, wie z. B. Schläge bei der Montage oder durch vom Wasser mitgeführtes Geröll.

Weiter bevorzugt enthält die Schicht neben Aluminiumoxid und Zirkonoxid Calciumoxid, und zwar in einer Menge von 10 bis 30% des  $ZrO_2$ -Gehaltes. Hierdurch wird die Duktilität der Schicht einstellbar. Dies dient der Anpassung der Schicht an einzelne Einsatzfälle. Calciumstabilisierte Zirkonoxide weisen eine erhöhte Gitterstabilität auf. Durch die erhöhte Gitterstabilität wird die Duktilität der Schicht weiter verbessert.

Die Schutzschicht besteht bevorzugt nicht nur aus der vorstehend beschriebenen ersten Schicht oder Lage, sondern

weist wenigstens eine zweite Lage aus einer Nickelbasislegierung auf, die der ersten Lage unterlegt ist. Diese zweite Lage dient vorrangig als Schutz gegen korrosive Einflüsse, aber auch als Haftschrift für die erste Lage, so daß die Schutzschicht auch auf nichtkorrosionsbeständigen Werkstoffen, wie z. B. unlegiertem Stahl, v. rwendbar ist.

Die zweite Schicht kann eine bestimmte Oberflächenrauheit durch geeignete Bearbeitungsvorgänge des Grundmaterials aufweisen. Als Oberflächenrauigkeit der zweiten Schicht wird ein Wert von 20 bis 50 RZ bevorzugt.

Nickelbasislegierungen können als Zusatzbestandteile z. B. Chrom (5 bis 30 Gew.-%), Fe (1 bis 5 Gew.-%), C (0,2 bis 4 Gew.-%), W (10 bis 48 Gew.-%) aufweisen. Bevorzugt ist eine Nickelbasislegierung, die jedenfalls wenigstens 2 Gew.-% Silicium enthält. Durch diesen sowie höhere Anteile von Silicium (bis etwa 5%) werden in der zweiten Schicht intermetallische Verbindungen gebildet, welche eine erhöhte Härte aufweisen. Hierdurch wird das Verhalten der Gesamtschutzschicht, bestehend aus erster und zweiter Schicht, gerade hinsichtlich dynamischer Belastungen verbessert, da bei zu weicher zweiter Schicht die härtere, erste Schicht zu erhöhter Rißbildung neigen könnte.

Der Nickelbasislegierung ist bevorzugt Bor mit einem Gehalt von wenigstens 1 Gew.-% zugefügt. Dieser Bestandteil kann bis zu etwa 4% erhöht werden. Durch die Zugabe von Bor wird das Schmelzverhalten der Nickelbasislegierung, insbesondere im Hinblick auf eine Schmelzpunktniedrigung, verbessert.

Nach einer weiter bevorzugten Ausführung enthält die Nickelbasislegierung wenigstens 3 Gew.-% Chrom, wodurch die Korrosionsbeständigkeit erhöht wird.

Die Schutzschicht ist insbesondere in einer Dicke aufgebracht, die sich aus den einzelnen Schichten mit einer jeweiligen Dicke von 50 bis 300 µm ergibt. Hierdurch ist in weiten Bereichen eine Abstimmung auf die mechanischen und korrosiven sowie tribologischen Beanspruchungen erreichbar.

Die Nickelbasislegierung kann im übrigen dazu verwendet werden, soweit zum Grundwerkstoff genügend Unterschied hinsichtlich physikalischer Eigenschaften besteht, diese gezielt zu nutzen. Konkret kann z. B. in einen Grundwerkstoff aus Stahl ein durch mehrere aufeinanderfolgende, in diesen eingebrachte Nuten, welche mit der Nickelbasislegierung aufgefüllt werden, ein Wegmeßsystem, speziell auf Kolbenstangen, aufgebracht werden. Dabei beträgt die Tiefe der Nuten z. B. 0,5 mm bei etwa gleicher Breite. Die Dicke der Nickelbasislegierung zwischen den Nuten beträgt bevorzugt 50 bis 100 µm. Die Dicke der Gesamtschicht, bestehend aus erster und zweiter Schicht, beträgt bevorzugt 200 bis 250 µm. Im Hinblick auf die Verschleißschutzschicht wären an sich 20 µm für die Dicke der ersten Schicht ausreichend. Die erhöhte Dicke der ersten Schicht bringt aber Vorteile hinsichtlich einer verbesserten Diffusionsbarriere gegen korrosive Medien, wobei bei der hier dargestellten Zusammensetzung der ersten Schicht auch bei einer Dicke von etwa 300 µm in der Schicht relativ wenig Eigenspannungen auftreten.

Die gesamte Schutzschicht weist einen auffälligen Widerstand gegen chemische Beschädigung sowie eine sehr hohe Verschleißfestigkeit, insbesondere bei mechanischen Einflüssen durch Staub, Schmutz, Ruß, Sand und dgl., sowie eine sehr gute Tragfähigkeit und Duktilität auf. Sie kann mit erheblichem Kostenvorteil, z. B. auf unlegiertem Stahl, insbesondere Bau- und Vergütungsstahl, aufgebracht werden. Bei Verwendung von rostfreiem Stahl kann auf die zweite Schicht verzichtet werden. Gleichzeitig ist der Verschleiß, z. B. an der Zylinderführung einer Kolbenstange (wenig Abrieb, keine Mangelschmierung), relativ gering. Es wird eine

hohe Lebensdauer bei guter Bearbeitbarkeit und Reproduzierbarkeit erreicht. Dies ist insbesondere bei den großdimensionierten Kolbenstangen für den Stahl-Wasser-Bau, welche einen Durchmesser von 25 bis 2000 mm und eine maximale Länge von bis 12 m aufweisen können, von Bedeutung. Ein erheblicher Kostenvorteil entsteht z. B. bei Verwendung einer Nickelbasislegierung mit 14,8 Gew.-% Chrom, 3 Gew.-% Silicium und 2,2 Gew.-% Bor, weil dieses Material z. B. aus dem Bereich des PTA-Schweißens bezogen werden kann, wofür es in größeren Mengen hergestellt wird. Entsprechendes gilt für die Verwendung einer ersten Schicht aus Zirkonkorund, wie es beispielsweise aus der Schleifmittelproduktion zu erhalten ist, wo gerade die hier einzusetzenden Korngrößen unter 50 µm nicht weiterverarbeitet werden können.

Beide Schichten lassen sich durch die verschiedensten Verfahren, wie Plasmaspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, aufbringen. Letzteres ist zur Erzeugung von Schichten hoher Dichte zu bevorzugen.

#### Patentansprüche

1. Verwendung einer Schutzschicht mit wenigstens einer ersten Lage, die zu 60 oder mehr Gew.-% aus  $Al_2O_3$ , zu wenigstens 3 Gew.-% aus  $ZrO_2$  sowie zu wenigstens 5 Gew.-% aus  $TiO_2$  besteht, zum Beschichten von hydraulischen Zylindern.
2. Verwendung nach Anspruch 1 zum Beschichten von Kolbenstangen hydraulischer Zylinder.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für den Einsatz von hydraulischen Zylindern im Stahl-Wasser-Bau.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der  $ZrO_2$ -Gehalt auf bis zu 35 Gew.-% erhöht ist.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Lage einen CaO-Gehalt von 10 bis 30% des  $ZrO_2$ -Gehaltes aufweist.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der ersten Lage wenigstens eine zweite Lage aus einer Nickelbasislegierung unterlegt ist.
7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Nickelbasislegierung wenigstens 2 Gew.-% Si enthält.
8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Nickelbasislegierung wenigstens 1 Gew.-% B enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Nickelbasislegierung wenigstens 3 Gew.-% Cr enthält.
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste und die zweite Lage jeweils eine Dicke zwischen 50 und 300 µm aufweisen.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -